

グラファイト表面上にエピタキシャル成長した有機分子 10,12-pentacosadiyn-1-ol 薄膜の AFM 観察

エピタキシーとは、ある結晶基板表面上にある特定の配向をもって他種または同種の結晶が成長する現象のことです。古くから、光学顕微鏡による形態観察を中心に研究がなされてきましたが、結晶学的な配向の議論については、X線回折法の発明を待たなくてはなりません。さらに、走査型トンネル顕微鏡法 (STM) が開発され、表面の原子像が直接観察されるようになると、エピタキシーの理解は飛躍的に深まりました。しかし、STM では、トンネル電流値をフィードバックパラメーターとしてチップを走査するため、サンプルには高い導電性が求められます。したがって、基板上に幾重にも分子層が重なった有機薄膜の観察は困難になります。一方、原子間力顕微鏡法 (AFM) では、チップと対象の間に働くファンデルワールス力を感知して走査するため、このような導電性に乏しい試料についても観察が可能となります。そこで、本研究課題では、大阪大学産業科学研究所の須藤孝一准教授と共同で、AFMによりグラファイト表面上の有機分子 10,12-pentacosadiyn-1-ol (PCDYol, Fig. 1) 薄膜のエピタキシャル成長様式を明らかにすることとしました。

PCDYol を溶解させた濃度 0.1 mM, 1 mM, および 10 mM のクロロホルム溶液をグラファイト基板に滴下し、スピコートして得られた AFM の結果をそれぞれ Fig. 2(a, b, c) に示します。0.1 mM の場合、Fig. 2(a) のような広域スキャンでは、グラファイトのステップが観察されるのみです。しかし、挿入した高分解能像では、No. 34 研究紹介 7 および本稿 No. 36 の前の研究紹介で記述しました STM の場合と同様、分子列に帰属されるストライプが確認できます。このピッチは、フーリエ変換による構造解析から、6.2 nm であることが分かりました。この値から、グラファイト表面に対して PCDYol 分子が flat-on した herringbone 配列をもつ単分子層が選択的に生成することが明らかになりました (Fig. 3)。異なる向きの分子列のなす角は約 120° となっており、下地のグラファイト表面の 3 回対称性を反映しています。つまり、グラファイト表面上でエピタキシャル成長しているわけです。濃度を 1 mM に増加させると、Fig. 2(b) のように、厚さが 20 nm 以下の薄膜が形成され、島状の明るいコントラストとして現れています。さらに、濃度を 10 mM に増加させると、典型的な膜厚が 30 nm を超えるようになります (Fig. 2(c))。挿入図に示したように、このような薄膜の最上表面をスキャンして得られた高分解能像では、Fig. 2(a) の高分解能像と同様に、分子列に帰属されるストライプが確認できます。ピッチの値も 6.2 nm と見積もられ、誤差範囲内で一致します。すなわち、薄膜の最上層においても、herringbone 配列が維持されていることを示唆しています。また、上下の層が互いに同じ方向の分子列をもつことがわかります。このことから、グラファイト表面上に flat-on した分子層の上に同じ herringbone 構造をもった分子層が flat-on を繰り返し、薄膜を形成していくというエピタキシャル成長様式を導くことができます。実際に、Fig. 2(c) の黒線に沿った高さプロファイルから (Fig. 4)、高さ約 0.5 nm のステップが形成されていることがわかります。この値は、PCDYol 分子が flat-on した場合の厚みの理論値と一致します。

本研究では、AFM により PCDYol 薄膜における配列および配向を保ちながら分子層が flat-on するエピタキシャル成長様式を明らかにしました。今後は、このような構造解析につづいて、融点測定を行い、単分子層および薄膜の熱力学的安定性についての知見を得る予定です。

(高城大輔, 須藤孝一)

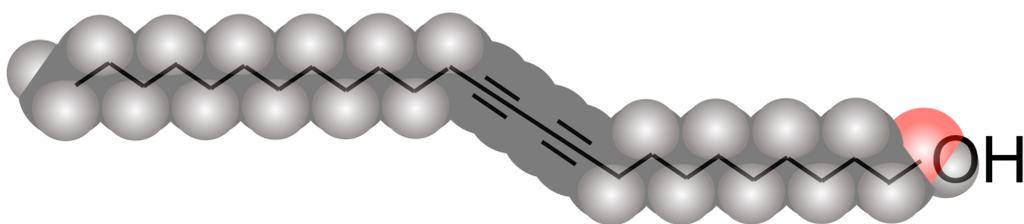


Fig. 1. Molecular structure of PCDYol.

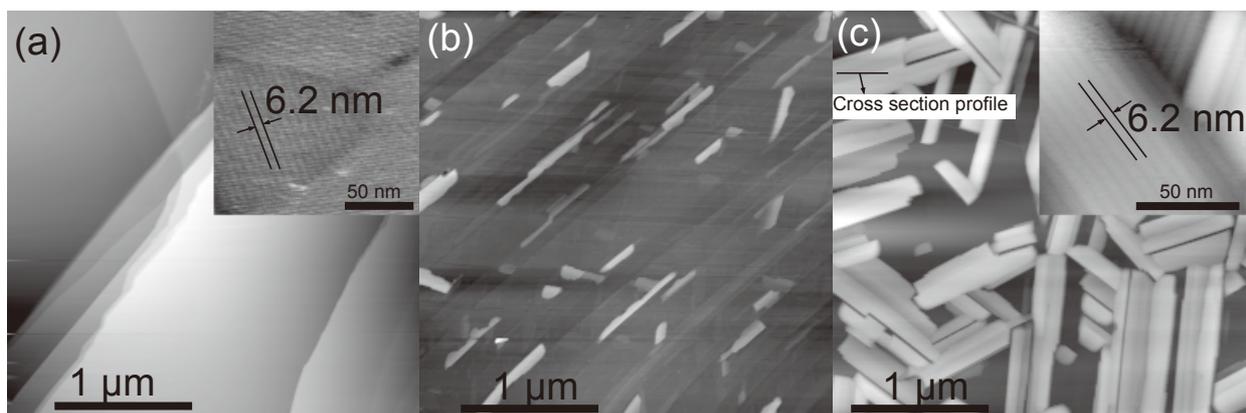


Fig. 2. AFM height images of PCDYol layers on the graphite surface obtained by spin-coating of the PCDYol solution in chloroform at the different concentrations. (a) The PCDYol monomolecular layers are formed by using the solution at 0.1 mM. The flat terraces of the graphite surface are observed because the uniform PCDYol monomolecular layers are obtained. The stripe spacing 6.2 nm of the herringbone arrangement in the high-resolution image is shown in the inset. (b) The PCDYol thin films appear as the bright islands in the image at 1 mM. (c) The size and thickness of the PCDYol thin films are increased at 10 mM. The stripe spacing 6.2 nm of the herringbone arrangement also arises at the top-most layer as shown in the inset.

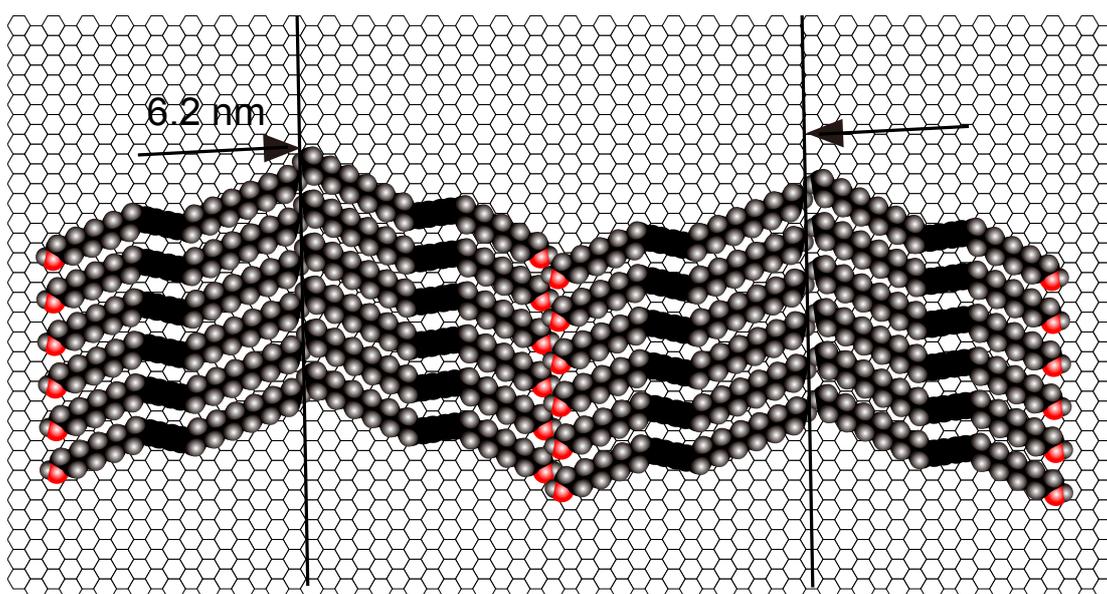


Fig. 3. PCDYol molecular flat-on adsorption model for the herringbone arrangement (top view).

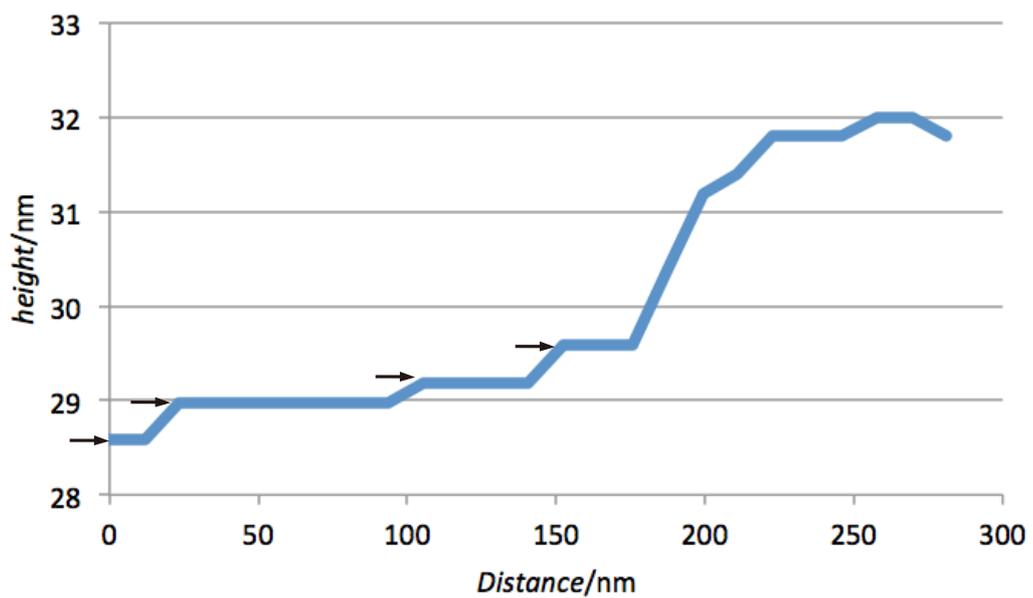


Fig. 4. The section profile through the black line at the upper left part of the Fig 2(c). The terraces suggested by black arrows exhibit the intervals around at 0.5 nm.